

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234870

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	CFG A	7310-4F		
// C 0 8 L 79:08		9285-4J		

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号	特願平5-20971	(71)出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22)出願日	平成5年(1993)2月9日	(72)発明者	濱田 直之 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社東京研究所内
		(72)発明者	諸井 長広 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社東京研究所内
		(72)発明者	丸田 順道 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社東京研究所内
		(74)代理人	弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 ポリイミドのエッチング液およびその使用方法

(57)【要約】

【目的】 剛直な主鎖構造を持つ低熱膨張性ポリイミドあるいは含フッ素ポリイミドを、加工深さ20μm以上の実用的な湿式加工を可能とする新規なエッチング液およびその使用方法を提供することにある。

【構成】 5~20wt%の水酸化第四アンモニウムと10~60wt%のアミノアルコールと20~80wt%のアルコールを必須成分とするエッチング液およびその使用方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】5～20wt%の水酸化第四アンモニウムと10～60wt%のアミノアルコールと20～80wt%のアルコールを必須成分とすることを特徴とするポリイミドのエッチング液。

【請求項2】アミノアルコールが炭素数2ないし8の脂肪族または脂環式アミノアルコールであることを特徴とする請求項1記載のポリイミドのエッチング液。

【請求項3】アルコールが炭素数1ないし6の脂肪族アルコールであることを特徴とする請求の範囲1記載のポリイミドのエッチング液。

【請求項4】ポリイミドをエッチングするに際し、ポリイミドがポリイミド前駆体溶液を基板に塗布・脱溶媒した後、200～300℃で焼成して得られるポリイミドであり、パターンマスクがネガ型フォトリソを塗布・焼成し、所望パターンを露光・現像して得られたマスクであり、エッチング液の温度が10～60℃であることを特徴とする請求項1～3記載のエッチング液の使用

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】ポリイミドは耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械特性等に優れることから、電子材料としてIC、LSI、モジュール基板等の製造において、種々の用途に用いられている。これらの用途においてはポリイミド樹脂をフィルム状あるいはコーティング膜として用い、ポリイミドの一部をエッチング加工することによりパターンを形成する必要が少なからずある。

【0002】本発明は、このポリイミドにパターンを形成する湿式加工法における新規なエッチング液および使用

【0003】

【従来の技術】従来のポリイミドの湿式加工法としては、部分イミド化したポリイミド前駆体（ポリアミド酸）をポジ型レジストをマスクとしてアルカリ水溶液でエッチング（溶解）する方法および完全イミド化したポリイミド前駆体をネガ型レジストをマスクとしてヒドラジン・エチレンジアミンでエッチング（ヒドラジドの形成による主鎖の分解）する方法が知られており、形成可能なパターン深さは、そのパターンサイズにも依存するが概ね15μm程度が限界である。

【0004】イミド化反応が完結しない部分イミド化状態でのアルカリ水溶液によるエッチングは、イミド化率のばらつきでエッチング速度が変化する、20μm以上の厚膜加工に十分対応できない、また近年開発された剛直な主鎖構造を持つ低熱膨張性ポリイミドあるいは含フッ素ポリイミドはエッチングできないという問題点があり、イミド化反応完結後のエッチングは、エッチング液が作業環境上好ましくないという問題点があった。

【0005】これらの改良法として、剛直な主鎖構造を

持つ低熱膨張性ポリイミドの加工については、特開昭62-253621号には、特定組成の剛直な主鎖構造よりなるポリイミドが低熱膨張性とヒドラジン・エチレンジアミンによる湿式加工性を兼備できることが述べられており、また特開平4-15233号、特開平4-20541号には、10wt%以上の尿素、8～28wt%のエチレンジアミン等のアミン化合物、1～35wt%の水酸化アルカリあるいは水酸化第四アンモニウムの水溶液あるいは水性アルコール溶液により、ポリイミドを加工する方法が記載されている。

【0006】この方法はヒドラジンを使用せずにポリイミドを加工できるもので、作業環境を改善する新規なエッチング組成液として優れているが、エチレンジアミンを使用する点で依然問題が残されており、また近年開発された剛直な主鎖構造を持つ低熱膨張性ポリイミドあるいは含フッ素ポリイミドのエッチングには不十分である。

【0007】

【発明の目的】本発明の目的は、剛直な主鎖構造を持つ低熱膨張性ポリイミドあるいは含フッ素ポリイミドを、作業上その使用が問題であるヒドラジンあるいはエチレンジアミン等を使用すること無く、加工深さ20μm以上の実用的な湿式加工を可能とする新規なエッチング液およびその使用方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記現状の問題点に鑑み、ポリイミドのアルカリ分解条件を種々検討したところ、剛直な低熱膨張性ポリイミドあるいは含フッ素ポリイミドは、アルカリ水溶液に対する耐性が従来ポリイミドよりはるかに優れているため、固液界面反応を速やかに行なわせるためには有機媒体による濡れ性の向上が必要であり、有機媒体の採用にあたっては耐溶剤性に劣るノボラック系のポジ型レジストでは使用に絶えず、耐溶剤性に優れた環化ゴム系のネガ型レジスト使用が必須であるとの観点に立ち、ネガ型レジストの使用条件と、種々のアルカリ溶液の組合せを鋭意検討したところ、比較的安全性の高いアミノアルコールに、ポリイミド湿式加工性向上の著しい効果を認め本発明を完成した。

【0009】すなわち、上記問題点を解決するために本発明により提供される新規なポリイミドのエッチング液は、5～20wt%の水酸化第四アンモニウムと10～60wt%のアミノアルコールと20～80wt%のアルコールを必須成分とすることを特徴とするもので、水酸化第四アンモニウムとしては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等の水酸化テトラアルキルアンモニウムであり、アミノアルコールとしては、エタノールアミン、アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノヘキサノ

(3)

特開平6-234870

3

ール、アミノシクロヘキサノール等の炭素数2ないし8の脂肪族または脂環式アミノアルコールであり、アルコールとしてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、エチレングリコール等の炭素数1ないし6の脂肪族アルコールを用いることができる。また、エッチングの作用を大きく変更することのない範囲において、他に有機溶媒、水または安定剤などを添加することも可能である。

【0010】エッチング液中の水酸化第四アンモニウム10の含有量は、濃度が5wt%以下ではエッチング速度が遅くなり、20wt%以上ではエッチング速度は向上するもののパターン形状が不良となり、アミノアルコールの添加量は、10wt%未満ではパターン形状が不良であり、60wt%以上ではエッチング速度が遅くなる。エッチング速度はアミノアルコールの添加量により極大値を示し、特に15wt%以上40wt%未満の範囲でエッチング速度が大きくパターン形状が良好である。

【0011】ポリイミドのエッチングに際しては、ポリイミドがポリイミド前駆体溶液あるいはポリイミド前駆体溶液と三次元熱硬化型樹脂よりなるポリイミド前駆体組成物溶液を基板に塗布・脱溶媒した後、200~300℃で焼成して得られるポリイミド、特に含フッ素ポリイミドあるいはポリイミド組成物であり、パターンのマスクが、環化ゴム系のネガ型フォトリソレジストを塗布・焼成し、所望パターンを露光・現像して得られるマスクであり、エッチング処理を10~60℃の液温範囲において実施するものである。脱溶媒は、低温において長時間かけて行なうことが好ましく、ポリイミドの膜厚にもよるが、50~150℃の範囲で10~150分間、空30気、水素などの不活性雰囲気下に行なえる。50℃以下では時間が掛かりすぎ実用的ではなく、150℃以上では特に膜厚の大きい場合に平坦性、白化現象、泡の発生などの問題が生じるので好ましくない。

【0012】本発明のエッチングに使用するレジストは、とくに限定されないが、例えば、東京応化(株)OMRシリーズ、長瀬産業(株)NNRシリーズ、富士薬品工業(株)FSRシリーズなどを挙げることができる。

【0013】ポリイミドの焼成温度は200℃未満ではイミド化が不完全でエッチング速度は速いが耐溶剤性に乏しく、ネガ型レジストの剥離液温が100℃以上では剥離液に完全に溶解し、また300℃以上ではエッチングは可能であるがエッチング速度が遅くなる。レジストの使用法は市販製品の推奨条件で特に問題なく、エッチング処理は浸漬法、スプレー法等が採用できる。エッチングの処理温度は、高温ではエッチング速度が大きくなる傾向にあるが、有機媒体の蒸気圧も高くなることを考慮すると10℃から60℃の範囲が好ましい。

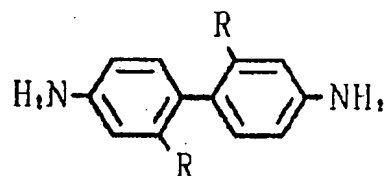
【0014】本発明のエッチング液でエッチングされる

4

ポリイミドは、特に限定されないが、芳香族ポリイミドが適し、含フッ素芳香族ポリイミドがより適し、ジアミン成分が2, 2'-置換-4, 4'-ベンジジンとピロメリット酸またはピロメリット酸誘導体からなるポリイミドおよびその物性をシロキシジアミンの共重合によりおよび/またはマレイミド化合物で改良したポリイミドをさらに適するものとして挙げることができる。具体的には、ジアミン成分は、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビナフチルアミンおよび下式

【0015】

【化1】



【0016】(式中、Rは同一または異なるCF₃、C3H₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅、Cl、Brまたはフェニル基を表す。)で表される2, 2'-置換-4, 4'-ベンジジンまたは4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビナフチルアミンなどであり、化1の具体例としては、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ベンジジン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ベンジジン、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ベンジジン、2, 2'-ジブromo-4, 4'-ベンジジン、2, 2'-ジメトキシ-4, 4'-ベンジジン、2, 2'-ジエトキシ-4, 4'-ベンジジン、2, 2'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジンなどが例示できる。

【0017】シロキシジアミンとしては、特に限定されないが1, 2-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシロキサン、1, 2-ビス(3-アミノブチル)-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシロキサン、ビス(4-アミノフェノキシ)ジメチルシラン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)テトラメチルジシロキサン等が例示できる。

【0018】上記のジアミンの外に30モル%未満の割合で粗み合わせて使用されるジアミン成分としては、特に限定されないがo-, m-, p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、2, 4-ジアミノジユレン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)

ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、3, 5-ジアミノベンゾトリフルオリド、2, 5-ジアミノベンゾトリフルオリド、2, 2'-ビストリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビストリフルオロメチル-2, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビストリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビストリフルオロメチル-5, 5'-ジアミノビフェニル等が例示できる。

【0019】使用されるマレイミド化合物としてはビスマレイミド類が好ましく、4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタン、4, 4'-ビスマレイミドジフェニルエーテル、4, 4'-ビスマレイミドベンズアニリド、2, 2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン等とともに、2, 2'-ビス(4-マレイミドフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[4-(2-トリフルオロメチル-4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-マレイミドフェノキシ)オクタフルオロビフェニル等の含フッ素ビスマレイミドを例示できる。

【0020】また、ピロメリット酸誘導体としては、特に限定されないがピロメリット酸、トリフルオロメチルベンゼンテトラカルボン酸、ビストリフルオロメチルベンゼンテトラカルボン酸、ジフルオロベンゼンテトラカルボン酸の無水物またはエステルを例示できる。また、その外に30モル%未満の割合で組み合わせて使用されるテトラカルボン酸成分としては特に限定されないが、ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、オキシジフタル酸、シクロブタンテトラカルボン

酸、ビシクロ(2,2,2)オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸の無水物またはエステルが例示できる。

【0021】本発明のエッチング液でエッチングするポリイミドの前駆体溶液は、上記したジアミン成分とテトラカルボン酸成分を、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、フェノール、クレゾール、ハロゲン化フェノールなどの溶媒中、0~150℃で混合反応させることにより得られる。

【0022】

【実施例】

実施例1

温度計、攪拌装置、還流コンデンサー、窒素導入管を付した4ツ口セパラブルフラスコに6.89gの2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ベンジジン(21.52mmol、97mol%)、0.16gの1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(0.66mmol、3mol%)と4.84gのピロメリット酸二無水物(22.19mmol)および1.78gの2, 2'-ビス(4-(4-マレイミド-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン(ポリイミド酸の固形分量に対して15wt%)を仕込み、77.5gのγ-ブチロラクトンを加え、窒素気流下に室温で24時間攪拌し、粘度490ポイズ(22℃)、固形分濃度15wt%のポリイミド前駆体組成物溶液を得た。

【0023】該溶液をシリコン基板に約25μmの膜厚にスピンコートし、70℃で1時間脱溶媒し、250℃で2時間焼成した後、ネガ型レジスト(富士薬品工業(株)製FSR、以下同じ。)を塗布し、50、30、20μmのライン・アンド・スペースパターンを露光・現像し、水酸化テトラメチルアンモニウム12wt%、2-アミノエタノール20wt%、メタノール65wt%、水3wt%よりなるエッチング液に40℃で5分間浸漬したのちレジストを剥離し、メタノールで洗浄後60℃で30分間乾燥した。

【0024】初期膜厚は24.7μmで、加工パターンを走査電子顕微鏡で観察したところ、20μmのライン・アンド・スペースパターンでも基板面まで明瞭にエッチングされており、ポリイミド面におけるパターン幅にサイドエッチングは認められず、基板面におけるパターン幅はそれぞれ約40μm、約20μm、約10μmと良好なものであった。この時の膜厚を触針式膜厚計で測定したところ24.9μmで、さらに350℃で1時間焼成した後の膜厚は23.6μmであった。

【0025】実施例2

温度計、攪拌装置、還流コンデンサー、窒素導入管を付した四ツ口セパラブルフラスコに4.86gの2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ベンジジン

(15.19mmol)、0.20gの1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(0.80mmol)、0.71gのヘキサフルオロイソプロピロデンフタル酸二無水物(1.60mmol)、3.14gのピロメリット酸二無水物(14.40mmol)と50.7gのγ-ブチロラク톤を加え、窒素気流下に室温で24時間攪拌し、粘度170ポイズ(22℃)、固形分濃度15wt%のポリイミド前駆体組成物溶液を得た。

【0026】該溶液をシリコン基板に約25μmの膜厚が得られるようにスピンコートし、70℃で1時間脱溶媒し、250℃で2時間焼成した後、ネガ型レジストを塗布し、50μmのライン・アンド・スペースパターンを露光・現像し、水酸化テトラメチルアンモニウム12wt%、2-アミノエタノール20wt%、メタノール63wt%、水3wt%よりなるエッチング液に40℃で5分間浸漬したのちレジストを剥離し、メタノールで洗浄後60℃で30分間乾燥した。

【0027】初期膜厚は22.9μmで、加工パターンを走査電子顕微鏡で観察したところ、基板面まで明瞭にエッチングされており、ポリイミド面におけるパターン幅にサイドエッチングは認められず、基板面におけるパターン幅はそれぞれ約40μmと良好なものであった。この時の膜厚を触針式膜厚計で測定したところ23.3μmで、350℃で1時間焼成した後の膜厚は21.6μmであった。

【0028】比較例1

実施例1で得られた溶液をシリコン基板に約25μmの膜厚にスピンコートし、70℃で1時間脱溶媒し、250℃で2時間焼成した後、ネガ型レジストを塗布し、50μmのライン・アンド・スペースパターンを露光・現像し、25℃および40℃のヒドラジン-エチレンジアミン1対1溶液に5分間浸漬したところ、25℃では膜厚減少が約5μmと小さく、40℃では基板面までエッチングされたが波状サイドエッチが大きく実用的ではなかった。

【0029】比較例2

実施例1で得られた溶液をシリコン基板に約25μmの膜厚にスピンコートし、70℃で1時間脱溶媒し、250℃で2時間焼成した後、ネガ型レジストを塗布し、50μmのライン・アンド・スペースパターンを露光・現像し、40℃の水酸化テトラメチルアンモニウム10wt%、エチレンジアミン20wt%、尿素15wt%、メタノール65wt%よりなるエッチング液に5分間浸漬したところ、膜厚減少が約5μmと小さく実用的ではなかった。

【0030】

【発明の効果】本発明のエッチング液は、実施例において明らかなように、エッチング速度が大きくしかもサイドエッチングが少ないという特徴を有するため、ポリイミドの微細加工においてスルーホールや深いパターンを形成することができるという効果を奏する。